

(19)



Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets



(11)

EP 0 878 298 A2

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(43) Veröffentlichungstag:
18.11.1998 Patentblatt 1998/47

(51) Int. Cl.⁶: B32B 27/36, B65D 65/40

(21) Anmeldenummer: 98108017.9

(22) Anmeldetag: 02.05.1998

(84) Benannte Vertragsstaaten:
AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LU
MC NL PT SE
Benannte Erstreckungsstaaten:
AL LT LV MK RO SI

- Bennett, Cynthia
55232 Alzey (DE)
- Hilkert, Gottfried
55291 Saulheim (DE)
- Roth, Werner
65817 Eppstein (DE)

(30) Priorität: 15.05.1997 DE 19720505

(71) Anmelder: Hoechst Diafoil GmbH
65203 Wiesbaden (DE)

(74) Vertreter:
Schweitzer, Klaus, Dr. et al
Patentanwaltskanzlei Zounek,
Industriepark Kalle-Albert,
Rheingaustrasse 190-196
65203 Wiesbaden (DE)

(72) Erfinder:
• Peiffer, Herbert
55126 Mainz (DE)

(54) **Biaxial orientierte Polyesterfolie mit hoher Sauerstoffbarriere, Verfahren zu deren Herstellung und Verwendung**

(57) Offenbart ist eine biaxial orientierte Polyesterfolie mit einer Basisschicht, die zu mindestens 80 Gew.-% aus einem thermoplastischen Polyester besteht, einer Deckschicht und einer auf der Deckschicht befindlichen O₂-barrierefunktionalen Schicht, wobei die Folie dadurch gekennzeichnet ist, daß die Deckschicht aus einem Polymer oder einem Gemisch von Polymeren besteht, das mindestens 40 Gew.-% an Ethylen-2,6-naphthalat-Einheiten, bis zu 40 Gew.-% an Ethylen-terephthalat-Einheiten und gegebenenfalls bis zu 60 Gew.-% an Einheiten aus anderen aliphatischen, cycloaliphatischen oder aromatischen Diolen und/oder Dicarbonsäuren enthält, mit der Maßgabe, daß der T_g2-Wert der Polyesterfolie über dem T_g2-Wert der Basisschicht, aber unter dem T_g2-Wert der Deckschicht liegt. Die Folie ist besonders wenig durchlässig für Luftsauerstoff und zeigt einen hohen Glanz. Besonders geeignet ist sie zum Verpacken von licht- und luftempfindlichen Nahrungs- und Genußmitteln, sowie zur Herstellung von Isoliermaterialien.

EP 0 878 298 A2

EP 0 517 026 A1

Die Erfindung betrifft Verbundfolien mit einer besonders hohen Sperrwirkung gegenüber Gasen und Wasserdampf, ohne daß eine Metallschicht, z.B. aus Aluminium, oder eine chlorhaltige Lackierung enthalten sein muß.

Für die Verpackung von besonders empfindlichen Füllgütern, z.B. von Produkten, die durch Sauerstoff oxidativ verändert werden oder die durch Feuchtigkeitsaufnahme die Gebrauchsfähigkeit verlieren, ist es bekannt, diese Produkte unter Vakuum oder Schutzgas zu verpacken. Um das Vakuum bzw. das Schutzgas über längere Zeit in der Packung zu erhalten, muß die Umhüllung entsprechend gasdicht sein. Es ist bereits bekannt, als Umhüllung Verbundfolien zu verwenden, die eine Metallschicht, z.B. aus Aluminium, aufweisen. Metalhaltige Folien erlauben aber keine Sicht auf das Füllgut, sind empfindlich gegen Knickbruch und weisen infolge der Anwesenheit einer Metallschicht eine hohe Leitfähigkeit auf. Zudem sind sie gegebenenfalls korrosionsanfällig.

Es sind auch bereits metallschichtfreie Verbundfolien bekannt, die Sperrschichten aufweisen, siehe EP-A-0 062 815 und 0 208 075. Die bekannten metallschichtfreien Verbundfolien entsprechen in ihren Eigenschaften aber noch nicht in allen Eigenschaften den metallschichthaltigen Verbundfolien, insbesondere in bezug auf die zeitabhängige Konstanz der Sperrwirkung.

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde eine verbesserte Verbundfolie bereitzustellen, die in ihren Eigenschaften einer metallschichthaltigen Verbundfolie entspricht ohne aber deren Nachteile aufzuweisen.

Gegenstand der Erfindung ist eine metallschichtfreie, sperrschichtthaltige Mehrschichtfolie mit verbessertem Sperrverhalten gegen Gas und Wasserdampf, dadurch gekennzeichnet, daß sie im wesentlichen folgende Schichten aufweist:

A) eine gegebenenfalls gereckte Polyesterschicht, oder gereckte Polyesterschicht, tiefziehfähig,

B1) gegebenenfalls eine Verbindungs- oder Klebeschicht,

C1) eine Polyolefinschicht

D1) eine gegebenenfalls mit oder ohne Schutzlack versehene Polyvinylalkoholschicht,

B3) gegebenenfalls eine Verbindungs- oder Klebeschicht,

C2) eine Polyolefinschicht,

B4) gegebenenfalls eine Verbindungs- oder Klebeschicht,

D2) gegebenenfalls mit oder ohne Schutzlack versehene Polyvinylalkoholschicht,

B5) gegebenenfalls eine Verbindungs- oder Klebeschicht,

C3) eine Polyolefinschicht.

Die Polyvinylalkoholschicht D) besteht vorzugsweise aus einem Ethylen/Vinylacetat-Copolymerisat, das aus 40 bis 85, insbesondere 60 bis 75 Mol-% Vinylacetateinheiten besteht, die zu mindestens 90 %, vorzugsweise zu mehr als 95 Mol-% verseift sind. Eine ganz besonders bevorzugte Polyvinylalkoholschicht besteht aus mehr als 95 Mol-% verseiften Polyvinylacetateinheiten. Die daraus hergestellte Folie wird biaxial gereckt.

In einer bevorzugten Ausführungsform ist die Polyvinylalkoholschicht D) insbesondere unlackiert.

Die gegebenenfalls unlackierte Polyvinylalkoholschicht D) ist in einer bevorzugten Ausführungsform mit den folgenden Schichten über eine Verbindungs- oder Klebeschicht B) verbunden. Für eine Klebeschicht wird insbesondere ein handelsüblicher Zweikomponentenpolyurethankleber verwendet.

Bei den Schichten B) kann es sich aber auch um eine Verbindungsschicht aus einem Polyolefin handeln.

Die Olefinschichten C) bestehen im wesentlichen aus einem Olefin. Besonders bevorzugte Polyclefine sind: Polypropylene und Polyethylenhomopolymere,

EBA (= Ethylenbutylacrylat),

45 EAA (= Ethylenacrylsäure),

EEA (= Ethylenethylacetat) und

Ionomerharze, insbesondere aus einem Ethylen-Methacrylsäure-Copolymeren (= EMA), dessen Kettenmoleküle über Ionenbindung, insbesondere über Zinkionen, vernetzt sind.

Als Schicht A) wird insbesondere ein biaxial gereckter Polyester, oder ein gereckter, tiefziehfähiger Polyester eingesetzt.

Besonders bevorzugt wird als Polyethylen ein LLDPE (= Linear Low Density Polyethylen). Die einzelnen Schichten weisen vorzugsweise folgende Dicken in μm auf:

Schicht A) 10 bis 20 μm ,

B1): 0,1 bis 10 μm , soweit ein Kleber verwendet wird,

65 C1): 5 bis 500 μm ,

B2): 0,2 bis 10 μm , soweit ein Kleber verwendet wird bzw. 5 bis 500 μm , soweit ein Polyol fin als Verbinder verwendet wird,

Schicht D1): 1 bis 50 μm ,

Schichten E): jeweils 5 bis 100 μm ,

Schicht B3): 0,2 bis 10 μm , soweit ein Kleber verwendet wird,

Schicht C2): 5 bis 500 μm .

In einer bevorzugten Ausführungsform ist wenigstens eine Schicht des Folienverbundes gereckt, insbesondere wird es bevorzugt, daß die Schicht A) biaxial gereckt ist.

Die Verbundfolie kann in den einzelnen Schichten mit üblichen Additiven und Hilfsmitteln wie z.B. Gleitmitteln, Antiblockmitteln und Antistatika in üblichen Mengen ausgerüstet werden. Bevorzugte Zusätze sind gesättigte oder ungesättigte Fettsäureamide.

- außen -	Dicken [μ]	Folie
A.) PETP	10-20	Polyester, biaxial gereckt Polyester, biaxial, tiefziehfähig
B.) Kleber oder Polyolefin	0,2-10 5-500	handelsüblicher 2 K PU-Kleber als Verbinderschicht
C.) Polyolefin	5-500	PE, CoPE, PP, CoPP, EBA, EAA, EEA , Ionomer, EMA
B.) Kleber ohne Polyolefin	0,2-10 5-500	als Verbinderschicht
D.) PVAL	10-20	Polyvinylalkohol, mit oder ohne Schutzlack
B.) Kleber oder Polyolefin	0,2-10 5-500	als Verbinderschicht
C.) Polyolefin	5-500	PE, CoPe, PP, CoPP, EBA, EAA, EEA , Ionomer, EMA
B.) Kleber oder Polyolefin	0,2-10 5-500	als Verbinderschicht
D.) PVAL	10-20	Polyvinylalkohol, mit oder ohne Schutzlack
B.) Kleber oder Polyolefin	0,2-10 5-500	als Verbinderschicht
E.) Polyolefin	5-500	PE, CoPe, PP, CoPP, EBA, EAA, EEA , Ionomer, EMA
- innen -		

Entgegen der Erwartung, daß die Sperrwirkung gegen Gase und Wasserdampf nur von der Folie mit der geringsten Gasdurchlässigkeit bestimmt wird, hat es sich unerwartet und überraschend herausgestellt, daß die Gasdurchlässigkeit sich durch den besonderen Aufbau so stark verringert hat, daß sich z.B. Vakuum über einen langen Zeitraum (ca. 10 Jahre) in einem Beutel aus der erfindungsgemäßen Verbundfolie hält.

Diese besondere Wirkung wird dadurch erzielt, daß die Polyvinylalkoholschichten, welche bei höheren Feuchtigkeitsgehalt gasdurchlässiger werden, durch wasserundurchlässigere Schichten (z.B. Polyolefine) trocken gehalten werden.

Außerdem wird durch die spezielle Anordnung der Abfolge von wasserdampf- und gasundurchlässigen Schichten ein Konzentrationsgefälle für beide Gassorten erreicht.

Außerdem wird durch die spezielle Anordnung der Abfolge von Sperrschichten für Wasserdampf und Gase ein sich von außen nach innen stetig verringermendes Konzentrationsgefalle für diese Stoffgruppen in der erfindungsgemäßen Verbundfolie erreicht.

Eine so hergestellte Folie kann in allen Bereichen eingesetzt werden, wo bisher metallhaltige Verbunde benötigt wurden, um entweder die Gas- oder die Wasserdampfdurchlässigkeit zu reduzieren, und trotzdem die Knickbruchanfälligkeit zu minimieren.

Außerdem bleibt die optische Kontrolle des Füllgutes in der Packung erhalten.

Die erfindungsgemäße Folie kann auf übliche, dem Fachmann bekannte Methoden, so z.B. auch durch ganz oder teilweise Coextrusion, hergestellt werden.

Eine solche Folie kann z.B. in der Hopfenindustrie zur Verpackung von Hopfenpellets unter Schutzgas (z.B. CO_2) zur Erhaltung der Fermente und Enzyme eingesetzt werden. Eine andere Verwendbarkeit ist in technischen Bereichen gegeben, wo es auf die Erhaltung von Hochvakuum über eine lange Zeit ankommt.

Eine so hergestellte Folie ist tiefziehfähig.

Der Gegenstand der Erfindung soll anhand der folgenden Beispiele näher erläutert werden:

Beispiel 1

Eine erfindungsgemäße Folie mit dem im folgenden angegebenen Schichtenaufbau wurde hergestellt:

- A) eine PETP-Folie, gereckt, 12 μm
- 5 B1) eine Verbindungs- oder Klebeschicht, 2 μm
- C1) eine Polyolefinschicht, 120 μm
- B2) eine Verbindungs- oder Klebeschicht, 2 μm
- D1) eine mit einem Schutzlack versehene Polyvinylalkoholschicht, 15 μm
- B3) eine Verbindungs- oder Klebeschicht, 2 μm
- 10 C2) eine Polyolefinschicht, 120 μm
- B4) eine Verbindungs- oder Klebeschicht, 2 μm
- D2) eine mit einem Schutzlack versehene Polyvinylalkoholschicht, 15 μm
- B5) eine Verbindungs- oder Klebeschicht, 2 μm
- E1) eine Polyolefinschicht, 50 μm

Beispiel 2

- A) eine PETP-Folie, gereckt, 12 μm
- B1) eine Verbindungs- oder Klebeschicht, 2 μm
- 20 C1) eine Polyolefinschicht, 120 μm
- B2) eine Verbindungs- oder Klebeschicht, 2 μm
- D1) eine mit einem Schutzlack versehene Polyvinylalkoholschicht, 15 μm
- B3) eine Verbindungs- oder Klebeschicht, 2 μm
- C2) eine Polyolefinschicht, 120 μm
- 25 B4) eine Verbindungs- oder Klebeschicht, 2 μm
- D2) eine mit einem Schutzlack versehene Polyvinylalkoholschicht, 15 μm
- B5) eine Verbindungs- oder Klebeschicht, 2 μm
- E1) eine Polyolefinschicht, 50 μm

Die einzelnen Siegelschichten entsprechen denen des Beispiels 1, wobei aber die Schicht B3) aus
 30 einem Polyethylen niedriger Dichte für Extrusionskaschierung besteht.

Beispiel 3

Eine erfindungsgemäße Folie mit dem im folgenden angegebenen Schichtenaufbau wurde hergestellt:

- 35 A) eine PETP-Folie, gereckt, 12 μm
- B1) eine Verbindungs- oder Klebeschicht, 2 μm
- C1) eine Polyolefinschicht, 120 μm
- B2) eine Verbindungs- oder Klebeschicht, 2 μm
- D1) eine Polyvinylalkoholschicht, 12 μm
- 40 B3) eine Verbindungs- oder Klebeschicht, 2 μm
- C2) eine Polyolefinschicht, 120 μm
- B4) eine Verbindungs- oder Klebeschicht, 2 μm
- D2) eine Polyvinylalkoholschicht, 12 μm
- B5) eine Verbindungs- oder Klebeschicht, 2 μm
- 45 E1) eine Polyolefinschicht, 50 μm

Die Prüfungen der Wasserdampfdurchlässigkeiten zeigen, daß die Wasserdampfdurchlässigkeit um ca.
 50 % niedriger liegt als bei den bisher bekannten Folien.

Patentansprüche

- 50 1. Metallschichtfreie, sperrschichtartige Mehrschichtfolie mit verbessertem Sperrverhalten gegen Gas und Wasserdampf, dadurch gekennzeichnet daß sie im wesentlichen folgende Schichten aufweist:
 - A) eine gegebenenfalls gereckte Polyesterschicht, oder eine tiefziehfähige gereckte Polyester-
 - 65 B1) gegebenenfalls eine Verbindungs- oder Klebeschicht,
 - C1) eine Polyolefinschicht,
 - B2) gegebenenfalls eine Verbindungs- oder Klebeschicht,
 - D1) eine gegebenenfalls mit einem Schutzlack versehene Polyvinylalkoholschicht,

EP 0 517 026 A1

B3) gegebenenfalls eine Verbindungs- oder Klebeschicht,
C2) eine Polyolefinschicht,
B4) gegebenenfalls eine Verbindungs- oder Klebeschicht,
D2) gegebenenfalls mit einem Schutzlack versehene Polyvinylalkoholschicht,
5 B5) gegebenenfalls eine Verbindungs- oder Klebeschicht,
C3) eine Polyolefinschicht.

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

übergänge (hier als T_g bezeichnet) gemessen, die eine höhere Intensität haben und charakteristisch sind für die jeweiligen Polymere. Die Glasübergänge der einzelnen Schichten lassen sich allerdings auch hier nicht unterscheiden, weil sich die Schichten beim Aufschmelzen vermischen und die darin enthaltenen Polyester untereinander Umeesterungsreaktionen eingehen. Es ist jedoch völlig ausreichend, die T_g der gesamten coextrudierten Folien mit der T_g des für die Basisschicht verwendeten Polymers zu vergleichen. In bekannten Folien (wo beispielsweise die Deckschicht Isophthalsäure enthält) liegt der T_g -Wert der Basisschicht höher als der der coextrudierten Folie, während der T_g -Wert der Deckschicht niedriger liegt als der der Basisschicht und auch der der coextrudierten Folie. In der erfindungsgemäßen Folie ist dies gerade umgekehrt. Hier liegt der T_g -Wert der coextrudierten Folie höher als der der Basisschicht, aber unterhalb des T_g -Werts der Deckschicht.

Die geforderte hohe Sauerstoffsperre wird nicht erreicht, wenn die O_2 -barrierefunktionale Schicht auf der der Deckschicht abgewandten Seite der Basisschicht (und nicht auf der Deckschicht selbst) aufgebracht ist. Das gilt auch dann, wenn die Zusammensetzung von Basisschicht und Deckschicht ansonsten der erfindungsgemäßen Folie entspricht.

Die Basisschicht und die Deckschicht(en) können zusätzlich übliche Additive, wie Stabilisatoren und Antiblockmittel, enthalten. Sie werden zweckmäßig dem Polymer bzw. der Polymermischung bereits vor dem Aufschmelzen zugesetzt. Als Stabilisatoren werden beispielsweise Phosphorverbindungen, wie Phosphorsäure oder Phosphorsäureester, eingesetzt. Typische Antiblockmittel (in diesem Zusammenhang auch als Pigmente bezeichnet) sind anorganische und/oder organische Partikel, beispielsweise Calciumcarbonat, amorphe Kieselsäure, Talk, Magnesiumcarbonat, Bariumcarbonat, Calciumsulfat, Bariumsulfat, Lithiumphosphat, Calciumphosphat, Magnesiumphosphat, Aluminiumoxid, LiF, Calcium-, Barium-, Zink- oder Mangan-Salze der eingesetzten Dicarbonsäuren, Ruß, Titandioxid, Kaolin oder vernetzte Polystyrol- oder Acrylat-Partikel.

Als Additive können auch Mischungen von zwei und mehr verschiedenen Antiblockmitteln oder Mischungen von Antiblockmitteln gleicher Zusammensetzung, aber unterschiedlicher Partikelgröße gewählt werden. Die Partikel können den einzelnen Schichten in den üblichen Konzentrationen, z.B. als glykolische Dispersion während der Polykondensation oder über Masterbatche bei der Extrusion zugegeben werden. Als besonders geeignet haben sich Pigmentkonzentrationen von 0,0001 bis 5 Gew.-% erwiesen. Eine detaillierte Beschreibung der Antiblockmittel findet sich beispielsweise in der EP-A 0 602 964.

Zur Einstellung weiterer gewünschter Eigenschaften kann die Folie beschichtet oder corona- bzw. flammvorbehandelt sein. Typische Beschichtungen sind haftvermittelnde, antistatische, schlupfverbessernde oder dehnstärkende Schichten. Es bietet sich an, diese zusätzlichen Schichten über inline coating mittels wässriger Dispersionen vor der Querverstreckung auf die Folie aufzubringen.

Die erfindungsgemäße Polyesterfolie enthält vorzugsweise noch eine zweite Deckschicht. Aufbau, Dicke und Zusammensetzung einer zweiten Deckschicht können unabhängig von der bereits vorhandenen Deckschicht gewählt werden, wobei die zweite Deckschicht ebenfalls die bereits genannten Polymere oder Polymermischungen enthalten kann, welche aber nicht mit denen der ersten Deckschicht identisch sein müssen. Die zweite Deckschicht kann auch andere gängige Deckschichtpolymere enthalten.

Zwischen der Basisschicht und den Deckschicht(en) kann sich gegebenenfalls noch eine Zwischenschicht befinden. Sie kann aus den für die Basisschichten beschriebenen Polymeren bestehen. In einer besonders bevorzugten Ausführungsform besteht sie aus dem für die Basisschicht verwendeten Polyester. Sie kann auch die beschriebenen üblichen Additive enthalten. Die Dicke der Zwischenschicht ist im allgemeinen größer als 0,3 µm und liegt vorzugsweise im Bereich von 0,5 bis 15 µm, insbesondere 1,0 bis 10 µm.

Die Dicke der Deckschicht(en) ist im allgemeinen größer als 0,1 µm und liegt vorzugsweise im Bereich von 0,2 bis 5 µm, insbesondere 0,2 bis 4 µm, wobei die Deckschichten gleich oder verschieden dick sein können.

Die Gesamtdicke der erfindungsgemäßen Polyesterfolie kann innerhalb weiter Grenzen variieren und richtet sich nach dem beabsichtigten Verwendungszweck. Sie beträgt vorzugsweise 4 bis 100 µm, insbesondere 5 bis 50 µm, vorzugsweise 6 bis 30 µm, wobei die Basisschicht einen Anteil von vorzugsweise etwa 40 bis 90 % an der Gesamtdicke hat.

Die O_2 -barrierefunktionale Schicht besteht bevorzugt aus Aluminium. Doch sind auch andere Materialien geeignet, die sich in Form einer dünnen, zusammenhängenden Schicht aufbringen lassen. Insbesondere ist z.B. Silizium geeignet, welches im Vergleich zu Aluminium eine transparente Barrierschicht ergibt. Die keramische Schicht besteht bevorzugt aus Oxiden von Elementen der II., III. oder IV. Hauptgruppe des Periodensystems, insbesondere Oxiden des Magnesiums, Aluminiums oder Siliciums. Allgemein sind solche metallischen oder keramischen Materialien verwendet, die bei vermindertem Druck bzw. im Vakuum aufgebracht werden können. Die Dicke der aufgetragenen Schicht beträgt allgemein 10 bis 100 nm.

Ein weiterer Vorteil besteht darin, daß die Herstellungskosten der erfindungsgemäßen Folie nur unwesentlich über denen einer Folie aus Standardpolyesterrohstoffen liegen. Die sonstigen verarbeitungs- und gebrauchrelevanten Eigenschaften der erfindungsgemäßen Folie bleiben im wesentlichen unverändert oder sind sogar verbessert. Daneben ist bei der Herstellung der Folie gewährleistet, daß das Regenerat in einer Konzentration von 20 bis 50 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Folie, wiederverwendet werden kann, ohne daß dabei die physikalischen Eigen-

schaft n der Folie nennenswert negativ beeinflusst werden.

Die Folie eignet sich hervorragend zur Verpackung von licht- und/oder luftempfindlichen Nahrungs- und Genußmitteln. Speziell geeignet ist sie zur Herstellung von Vakuumverpackungen für Kaffee, insbesondere gemahlenem Kaffee. Daneben ist sie auch zur Herstellung von Isoliermaterialien, z.B. den eingangs beschriebenen Dämmplatten für Kühlschränke, geeignet.

Zur Charakterisierung der Rohstoffe und der Folien wurden die folgenden Methoden benutzt:

Zur Messung der optischen Dichte wurde das Densitometer Macbeth TD-904 von Macbeth (Division of Kollmorgen Instruments Corp.) eingesetzt. Die optische Dichte ist definiert als $OD = -\lg I/I_0$, wobei I: die Intensität des eingestrahlten Lichtes, I_0 : die Intensität des ausgestrahlten Lichtes und I/I_0 : die Transmission bedeuten.

Die Messung der Sauerstoffbarriere an den beschichteten Folien erfolgte mit einem OX-TRAN 2/20 von Mocon Modern Controls (USA) entsprechend DIN 53 380, Teil 3.

Zur Bestimmung des SV-Wertes (SV = solvent viscosity) wurde eine Polyester-Probe in einem Lösungsmittel (Dichloressigsäure) gelöst. Die Viskosität dieser Lösung sowie die Viskosität des reinen Lösungsmittels wurden in einem Ubbelohde-Viskosimeter gemessen. Aus den beiden Werten wurde der Quotient ermittelt, davon 1,000 abgezogen und dieser Wert mit 1000 multipliziert. Das Resultat war der SV-Wert ("solution viscosity").

Die Reibung wurde nach DIN 53 375 bestimmt. Die Gleitreibungszahl wurde 14 Tage nach der Produktion gemessen.

Die Oberflächenspannung wurde mittels der sogenannten Tintenmethode (DIN 53 364) bestimmt.

Die Trübung der Folie wurde nach ASTM-D 1003-52 gemessen. Die Trübungsmessung nach Hölz wurde in Anlehnung an ASTM-D 1003-52 bestimmt, wobei jedoch zur Ausnutzung des optimalen Meßbereichs an vier übereinanderliegenden Folienlagen gemessen und anstelle einer 4°-Lochblende eine 1°-Spaltblende eingesetzt wurde.

Der Glanz wurde nach DIN 67 530 bestimmt. Gemessen wurde der Reflektorwert als optische Kenngröße für die Oberfläche einer Folie. Angelehnt an die Normen ASTM-D 523-78 und ISO 2813 wurde der Einstrahlwinkel mit 20° oder 60° eingestellt. Ein Lichtstrahl trifft unter dem eingestellten Einstrahlwinkel auf die ebene Prüffläche und wird von dieser reflektiert bzw. gestreut. Die auf den photoelektronischen Empfänger auffallenden Lichtstrahlen werden als proportionale elektrische Größe angezeigt. Der Meßwert ist dimensionslos und muß mit dem Einstrahlwinkel angegeben werden.

Die Glasübergangstemperaturen T_{g1} und T_{g2} wurden anhand von Folienproben mit Hilfe der DSC (Differential Scanning Calorimetry) bestimmt. Verwendet wurde ein DSC 1090 der Fa. DuPont. Die Aufheizgeschwindigkeit betrug 20 K/min und die Einwaage ca. 12 mg. Im ersten Aufheizvorgang wurde der Glasübergang T_{g1} ermittelt. Die Proben zeigten vielfach eine Enthalpielaxation (ein Peak) zu Beginn des stufenförmigen Glasübergangs. Als T_{g1} wurde die Temperatur genommen, bei der die stufenförmige Veränderung der Wärmekapazität - unabhängig von der peakförmigen Enthalpielaxation - ihre halbe Höhe im ersten Aufheizvorgang erreichte. In allen Fällen wurde nur eine einzige Glasübergangsstufe im Thermogramm beim ersten Aufheizen beobachtet. Möglicherweise überdeckten die peakförmigen Enthalpielaxationen die Feinstruktur der Stufe oder die Auflösung des Gerätes war für eine Auftrennung der kleinen, "verschmierten" Übergängen von orientierten, kristallinen Proben nicht ausreichend. Um die thermische Vorgeschichte zu eliminieren, wurden die Proben nach dem Aufheizen 5 Minuten bei 300° C gehalten und dann anschließend mit flüssigem Stickstoff abgeschreckt. Aus dem Thermogramm für das zweite Aufheizen wurde die Temperatur für den Glasübergang T_{g2} als die Temperatur bei halber Stufenhöhe entnommen.

Die folgenden Beispiele illustrieren die Erfindung. Die verwendeten Produkte (Warenzeichen und Firmen) werden jeweils nur einmal angegeben und beziehen sich dann auch auf die folgenden Beispiele.

Beispiel 1

Das Polymer für die Deckschicht wurde durch gemeinsame Polykondensation hergestellt. Dazu wurden Dimethylterephthalat und Naphthalin-2,6-dicarbonsäuredimethylester in einem Reaktor im Molverhältnis 0,54 : 1,00 (entspricht einer Zusammensetzung von 30 Gew.-% Ethylenterephthalat-Einheiten und 70 Gew.-% Ethylen-2,6-naphthalat-Einheiten im fertigen Copolymer) gemischt und mit Ethyenglykol und 300 ppm Manganacetat als Katalysator versetzt. Bei einer Temperatur von 160 bis 250°C und bei Atmosphärendruck wurde unter Rühren die Umesterung durchgeführt. Das dabei entstehende Methanol wurde abdestilliert. Anschließend wurde eine äquimolare Menge phosphorige Säure als Stabilisator und 400 ppm Antimontrioxid als Katalysator zugegeben. Bei 280 °C und einem Druck von weniger als 1 mbar wurde dann unter Rühren die Polykondensation durchgeführt. Anhand des am Rührer gemessenen Drehmoments ließ sich das erreichte Molekulargewicht ermitteln. Die Schmelze wurde nach Ende der Reaktion mit Stickstoff aus dem Reaktor gedrückt und granuliert.

Beispiel 2

Für die Deckschicht wurden handelsüblich Polyethylenterephthalat- und Polyethylen-2,6-naphthalat-Granulate

EP 0 878 298 A2

verwendet. Die Granulate wurden jeweils etwa 4 h bei einer Temperatur von etwa 160 °C getrocknet und kristallisiert. Anschließend wurden die beiden Materialien in einem Verhältnis von 30 : 70 (30 Gew.-% Polyethylenterephthalat- und 70 Gew.-% Polyethylen-2,6-naphthalat) in einen Mischer gegeben und dort unter Rühren homogenisiert. Die Mischung wurde anschließend in einem Zweischnellen-Compounder (ZSK der Fa. Werner und Pfleiderer, Stuttgart) bei einer Temperatur von etwa 300°C und einer Verweilzeit von ca. 3 min extrudiert. Die Schmelze wurde zu Strängen extrudiert und in Form von Chips geschnitten. In der Extrusion entstand ein Copolymer durch Reaktion zwischen dem Polyethylenterephthalat und Polyethylen-2,6-naphthalat.

Beispiel 3

Beispiel 2 wurde wiederholt mit der Abweichung, daß Chips aus Polyethylenterephthalat und Polyethylen-2,6-naphthalat in einem Mischungsverhältnis von 3 : 7 direkt dem Einschnellenextruder für die Folienherstellung zugeführt wurden. Dort wurden die beiden Materialien bei etwa 300 °C extrudiert. Die Schmelze wurde filtriert und in einer Mehrschichtdüse zu einem Flachfilm ausgeformt und als Deckschicht der Basisschicht überlagert. Der Mehrschichtfilm wurde über die Düsenlippe ausgestoßen und auf einer Kühlwalze verfestigt. Die Verweilzeit der beiden Polymere in der Extrusion betrug ca. 5 min. Die weiteren Verarbeitungsschritte waren wie oben angegeben. Auch hier entstand das Copolymer in der Extrusion bei den angegebenen Bedingungen.

Beispiel 4

Chips aus Polyethylenterephthalat wurden bei 160 °C auf eine Restfeuchte von kleiner 50 ppm getrocknet und dem Extruder für die Basisschicht zugeführt. Daneben wurden Chips aus Polyethylenterephthalat und Polyethylen-2,6-naphthalat (im Gewichtsverhältnis von 3 : 7) ebenfalls bei 160 °C auf eine Restfeuchte von kleiner 50 ppm getrocknet und den beiden Extrudern für die Deckschichten zugeführt. Die Bedingungen im Extruder für die Deckschichten waren wie in Beispiel 3.

Durch Coextrusion und anschließende stufenweise Orientierung in Längs- und Querrichtung wurde dann eine transparente dreischichtige Folie mit symmetrischem Aufbau und einer Gesamtdicke von 12 µm hergestellt. Die Deckschichten hatten eine Dicke von jeweils 2 µm. Die Folie wurde anschließend einseitig in einem industriellen Metallisierer mit Aluminium im Vakuum bedampft. Die Beschichtungsgeschwindigkeit betrug 5 m/s.

Basisschicht:

95 Gew.-% Polyethylenterephthalat (RT 49 von Hoechst AG) mit einem SV-Wert von 800 und
5 Gew.-% Masterbatch aus 99 Gew.-% Polyethylenterephthalat und 1,0 Gew.-% Kieselsäurepartikel (®Syloloc 44 H der Firma Grace) mit einer mittleren Teilchengröße von 4,5 µm

Deckschichten:

70 Gew.-% Polyethylen-2,6-naphthalat (®Polyclear N 100 Prepolymer von Hoechst AG) mit einem SV-Wert von 1000,
20 Gew.-% Polyethylenterephthalat mit einem SV-Wert von 800 und
10 Gew.-% Masterbatch aus 99,0 Gew.-% Polyethylenterephthalat und 1,0 Gew.-% Kieselsäurepartikel mit einer mittleren Teilchengröße von 2,0 µm

Die einzelnen Verfahrensschritte waren:

Extrusion	Temperaturen:	Deckschicht:	300 °C
		Basisschicht:	300 °C
	Temperatur der Abzugswalze:		30 °C
	Düsenaperturweite:		1 mm
Längsstreckung	Temperatur der Abzugswalze:		30 °C
	Temperatur:		85-135 °C
	Längsstreckverhältnis:		4,0 : 1

EP 0 878 298 A2

(fortgesetzt)

Querstreckung	Temperatur:	85-135 °C
	Querstreckverhältnis:	4,0 : 1
Fixierung	Temperatur:	230 °C

Die Folie hatte die geforderte Sauerstoffbarriere. Die Eigenschaften der so hergestellten Folie sind in Tabelle 2 dargestellt (in den Tabellen ist die Basisschicht als "B", die Deckschicht als "A"; eine eventuell vorhandene zusätzliche Deckschicht als "A" oder "C" bezeichnet, je nach dem, ob sie die gleiche oder eine andere Zusammensetzung als die metallisierte oder keramisch beschichtete Deckschicht hat; dementsprechend ist die Seite der Folie, auf der sich die metallisierte oder keramisch beschichtete Deckschicht befindet, als "A-Seite" bezeichnet; als "C-Seite" ist die nichtmetallisierte Seite bezeichnet, auch dann, wenn sich keine Deckschicht C auf dieser Seite befindet).

Beispiel 5

Analog zu Beispiel 4 wurde eine coextrudierte Folie hergestellt, wobei jetzt durch Coextrusion eine dreischichtige Folie mit einer Basisschicht und zwei Deckschichten mit einer Gesamtdicke von 12 µm hergestellt wurde. Die Deckschichten hatten dabei eine Dicke von jeweils 2 µm.

Die Folie wurde in einem industrieüblichen Metallisierer mit Aluminium unter Vakuum bedampft. Die Beschichtungsgeschwindigkeit betrug 5 m/s.

Basisschicht:

100 Gew.-% Polyethylenterephthalat mit einem SV-Wert von 800

Deckschicht (nur diese Deckschicht wurde später metallisiert):

70 Gew.-% Polyethylen-2,6-naphthalat mit einem SV-Wert von 1000,

20 Gew.-% Polyethylenterephthalat mit einem SV-Wert von 800 und

10 Gew.-% Masterbatch aus 99,0 Gew.-% Polyethylenterephthalat und 1,0 Gew.-% Kieselsäurepartikel mit einer mittleren Teilchengröße von 2,0 µm

weitere Deckschicht:

80 Gew.-% Polyethylenterephthalat mit einem SV-Wert von 800 und

20 Gew.-% Masterbatch aus 99,0 Gew.-% Polyethylenterephthalat und 1,0 Gew.-% Kieselsäurepartikel, die zu 50 % eine mittlere Teilchengröße von 2,5 µm und zu 50 % eine mittlere Teilchengröße von 1,0 µm hatten

Die Verfahrensbedingungen waren für alle Schichten wie im Beispiel 4.

Beispiel 6

Eine coextrudierte Folie mit einer Basisschicht und zwei Deckschichten wurde gemäß Beispiel 5 hergestellt, mit der Abweichung, daß die für die Metallisierung vorgesehene Deckschicht nun folgende Zusammensetzung hatte:

90 Gew.-% Polyethylen-2,6-naphthalat mit einem SV-Wert von 1000 und

10 Gew.-% Masterbatch aus 99,0 Gew.-% Polyethylenterephthalat und 1,0 Gew.-% Kieselsäurepartikel mit einer mittleren Teilchengröße von 1,0 µm.

Die Herstellung der Folie erfolgte wie in Beispiel 4. Die Metallisierung der Folie erfolgte wie in Beispiel 5.

Beispiel 7

Eine coextrudierte Folie mit einer Basisschicht und zwei Deckschichten wurde gemäß Beispiel 5 hergestellt, mit der Abweichung, daß die für die Metallisierung vorgesehene Deckschicht jetzt die folgende Zusammensetzung hatte:

90 Gew.-% Polyethylen-2,6-naphthalat mit einem SV-Wert von 1000,

10 Gew.-% Masterbatch aus 99,0 Gew.-% Polyethyl n-2,6-naphthalat mit einem SV-Wert von 1000 und 1,0 Gew.-%

EP 0 878 298 A2

Kieselsäurepartikel mit einer mittleren Teilchengröße von 1,0 µm.

Die Herstellung der Folie erfolgte analog zu Beispiel 4, doch wurden jetzt die Temperaturen bei der Längs- und Querstreckung um etwa 10 °C angehoben. Die Metallisierung der Folie erfolgte wie in Beispiel 5.

Beispiel 8

Analog zu Beispiel 5 wurde durch Coextrusion eine dreischichtige Folie mit einer Basisschicht und je einer Deckschicht auf beiden Seiten hergestellt. Die Gesamtdicke der Folie betrug 12 µm. Die Deckschichten hatten dabei eine Dicke von jeweils 2 µm.

Basisschicht:

100 Gew.-% Polyethylenterephthalat mit einem SV-Wert von 800

Deckschicht (diese wurde später metallisiert):

100 Gew.-% Polyethylen-2,6-naphthalat mit einem SV-Wert von 1000

weitere Deckschicht:

80 Gew.-% Polyethylenterephthalat mit einem SV-Wert von 800 und

20 Gew.-% Masterbatch aus 99,0 Gew.-% Polyethylenterephthalat und 1,0 Gew.-% Kieselsäurepartikel, die zu 50 % eine mittlere Teilchengröße von 2,5 µm und zu 50 % eine mittlere Teilchengröße von 1,0 µm hatten.

Die Verfahrensbedingungen waren für alle Schichten wie in Beispiel 7 angegeben. Die Metallisierung der Folie erfolgte wie in Beispiel 5 beschrieben.

Beispiel 9

Analog zu Beispiel 4 wurde eine coextrudierte Folie hergestellt, wobei jetzt das Copolymer für die Deckschichten nach Beispiel 2 hergestellt wurde. Sonst entsprachen die Bedingungen dem Beispiel 4.

Beispiel 10

Analog zu Beispiel 4 wurde eine coextrudierte Folie hergestellt, wobei jetzt das Copolymer für die Deckschichten nach Beispiel 1 hergestellt wurde. Die übrigen Bedingungen entsprachen wieder dem Beispiel 4.

Beispiel 11

In ähnlicher Weise wie in Beispiel 4 wurde durch Coextrusion eine zweischichtige Folie mit einer Basis- und einer Deckschicht hergestellt. Die Gesamtdicke der Folie lag bei 12 µm. Die Deckschicht hatte dabei eine Dicke von 2,5 µm.

Basisschicht:

80 Gew.-% Polyethylenterephthalat mit einem SV-Wert von 800 und

20 Gew.-% Masterbatch aus 99,0 Gew.-% Polyethylenterephthalat und 1,0 Gew.-% Kieselsäurepartikel, die zu 50 % eine mittlere Teilchengröße von 2,5 µm und zu 50 % eine mittlere Teilchengröße von 1,0 µm hatten.

Deckschicht:

60 Gew.-% Polyethylen-naphthalat mit einem SV-Wert von 1000,

30 Gew.-% Polyethylenterephthalat mit einem SV-Wert von 800 und

10 Gew.-% Masterbatch aus 99,0 Gew.-% Polyethylenterephthalat und 1,0 Gew.-% Kieselsäurepartikel mit einer mittleren Teilchengröße von 2,0 µm.

Die Verfahrensbedingungen waren für alle Schichten wie in Beispiel 4 gewählt. Die Metallisierung der Folie erfolgte wie in Beispiel 5.

EP 0 878 298 A2**Beispiel 12**

Es wurde eine Folie gemäß Beispiel 7 hergestellt mit der Ausnahme, daß die Deckschichtdicke statt 2 µm nur 1,5 µm betrug.

Beispiel 13

Analog zu Beispiel 5 wurde durch Coextrusion eine dreischichtige Folie mit einer Basisschicht und je einer Deckschicht auf beiden Seiten hergestellt. Die Gesamtdicke der Folie betrug 12 µm. Die Deckschichten hatten dabei eine Dicke von jeweils 2 µm.

Basisschicht:

100 Gew.-% Polyethylterephthalat mit einem SV-Wert von 800

Deckschicht (diese wurde später metallisiert):

100 Gew.-% Polyethylen-2,6-naphthalat mit einem SV-Wert von 1000

weitere Deckschicht:

80 Gew.-% Polyethylen-2,6-naphthalat mit einem SV-Wert von 1000

20 Gew.-% Masterbatch aus 99,0 Gew.-% Polyethylen-2,6-naphthalat und 1,0 Gew.-% Kieselsäurepartikel, die zu 50 % eine mittlere Teilchengröße von 2,5 µm und zu 50 % eine mittlere Teilchengröße von 1,0 µm hatten.

Die Verfahrensbedingungen waren für alle Schichten wie in Beispiel 7 angegeben. Die Metallisierung der Folie erfolgte wie in Beispiel 5 beschrieben. Im Vergleich zur Folie aus den Beispielen 7 und 8 zeichnet sich diese Folie durch ein weitaus geringeres curling aus.

Vergleichsbeispiel V1

Es wurde eine Folie entsprechend Beispiel 11 hergestellt. Für die zu metallisierende Deckschicht wurde jedoch ein Copolyester aus 82 Gew.-% Ethylterephthalat und 18 Gew.-% Ethylenisophthalat verwendet. Die Folieneigenschaften sind in Tabelle 2 zusammengestellt.

Vergleichsbeispiel V2

Eine einschichtige PET-Folie wurde mit folgender Zusammensetzung

80 Gew.-% Polyethylterephthalat mit einem SV-Wert von 800 und

20 Gew.-% Masterbatch aus 99,0 Gew.-% Polyethylterephthalat und 1,0 Gew.-% Kieselsäurepartikel, die zu 50 % eine mittlere Teilchengröße von 2,5 µm und zu 50 % eine mittlere Teilchengröße von 1,0 µm hatten.

hergestellt und anschließend metallisiert. Die (noch nicht metallisierte) Folie war relativ trübe. Die metallisierte Folie wies einen verminderten Glanz auf.

Vergleichsbeispiel V3

Eine einschichtige PEN-Folie wurde mit folgender Zusammensetzung

80 Gew.-% Polyethylen-2,6-naphthalat mit einem SV-Wert von 1000 und

20 Gew.-% Masterbatch aus 99,0 Gew.-% Polyethylen-2,6-naphthalat und 1,0 Gew.-% Kieselsäurepartikel, die zu 50 % eine mittlere Teilchengröße von 2,5 µm und zu 50 % eine mittlere Teilchengröße von 1,0 µm hatten,

hergestellt und anschließend metallisiert. Die Folie zeigte sehr gute Barrierewerte.

Vergleichsbeispiel V4

Analog zu Beispiel 11 wurde durch Coextrusion eine zweischichtige Folie mit einer Basis- und einer Deckschicht

EP 0 878 298 A2

hergestellt. Die Gesamtdicke betrug 12 µm. Die Deckschicht hatte dabei eine Dicke von 2,5 µm.

Basisschicht:

- 80 Gew.-% Polyethylterephthalat mit einem SV-Wert von 800 und
 5 20 Gew.-% Masterbatch aus 99,0 Gew.-% Polyethylterephthalat und 1,0 Gew.-% Kieselsäurepartikel, die zu 50 % eine mittlere Teilchengröße von 2,5 µm und zu 50 % eine mittlere Teilchengröße von 1,0 µm hatten.

Deckschicht:

- 10 50 Gew.-% Polyethylennaphthalat mit einem SV-Wert von 1000,
 40 Gew.-% Polyethylterephthalat mit einem SV-Wert von 800 und
 10 Gew.-% Masterbatch aus 99,0 Gew.-% Polyethylterephthalat und 1,0 Gew.-% Kieselsäurepartikel mit einer mittleren Teilchengröße von 2,0 µm. Die Verfahrensbedingungen waren für alle Schichten wie in Beispiel 4 gewählt.

15 Vergleichsbeispiel V5

Es wurde eine Folie nach der Rezeptur und den Verfahrensbedingungen von Beispiel 8 hergestellt. Allerdings wurde hier nicht die Oberfläche der ersten, sondern der zweiten Deckschicht metallisiert.

20 Tabelle 1

Beispiel Nr.	Ethylen-2,6-naphthalat-Einheiten in der Deckschicht A (in Gew.-%)	Ethylterephthalat-Einheiten in der Deckschicht A (in Gew.-%)	Ethylenisophthalat-Einheiten in der Deckschicht A (in Gew.-%)	T _g 1 (°C)	T _g 2 (°C)
4	70	30	0	97	82,5
5	70	30	0	97	82,5
6	90	10	0	100	88
7	100	0	0	102	90
8	100	0	0	102	90
9	70	30	0	97	82,5
10	70	30	0	97	82,5
11	60	40	0	95	82
12	100	0	0	102	88
13	100	0	0	102	91
V1	0	82	18	68	72
V2	0	100	0	80	80
V3	100	0	0	102	102
V4	50	50	0	92	81
V5	100	0	0	102	90

EP 0 878 298 A2

Tabelle 2

Beispiel Nr.	Foliendicke (μm)	Deck- schicht dicke (μm)	Folienauf- bau	Sauerstoff- barriere ($\text{cm}^3/\text{m}^2\text{bar d}$)	optische Dichte der Folie	Glanz (60 ° C)		Trübung ¹⁾
						A-Seite	B-Seite	
4	12	2,0	ABA	0,25	2,60	175	175	2,5
5	12	2,0	ABC	0,26	2,60	174	175	2,6
6	12	2,0	ABC	0,2	2,60	176	175	2,5
7	12	2,0	ABC	0,12	2,55	155	155	4,0
8	12	2,0	ABC	0,07	2,55	160	155	4,0
9	12	2,0	ABA	0,25	2,60	175	175	2,5
10	12	2,0	ABA	0,25	2,60	175	175	2,5
11	12	2,5	AB	0,28	2,60	175	178	1,5
12	12	1,5	ABC	0,17	2,60	160	165	3,5
13	12	2,0	ABC	0,08	2,60	155	155	3,5
V1	12	3,0	AB	1,1	2,60	145	160	3,0
V2	24	12	A	1,0	2,70	120	150	6,5
V3	24	12	A	0,05	2,60	120	150	6,5
V4	12	3,0	AB	1,8	2,60	175	178	1,5
V5	12	3,0	ABC	0,9	2,60	175	178	4,0

1) gemessen an der nicht metallisierten Folie

Patentansprüche

1. Biaxial orientierte Polyesterfolie mit einer Basisschicht, die zu mindestens 80 Gew.-% aus einem thermoplastischen Polyester besteht, einer Deckschicht und einer auf der Deckschicht befindlichen O_2 -barrierefunktionalen Schicht, wobei die Folie dadurch gekennzeichnet ist, daß die Deckschicht aus einem Polymer oder einem Gemisch von Polymeren besteht, das mindestens 40 Gew.-% an Ethylen-2,6-naphthalat-Einheiten, bis zu 40 Gew.-% an Ethylenterephthalat-Einheiten und gegebenenfalls bis zu 60 Gew.-% an Einheiten aus anderen aliphatischen, cycloaliphatischen oder aromatischen Diolen und/oder Dicarbonsäuren enthält, mit der Maßgabe, daß der T_g -Wert der Polyesterfolie über dem T_g -Wert der Basisschicht, aber unter dem T_g -Wert der Deckschicht liegt.
2. Folie gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Polymere der Deckschicht mindestens 65 Gew.-% an Ethylen-2,6-naphthalat-Einheiten und bis zu 35 Gew.-% an Ethylen-terephthalat-Einheiten, besonders bevorzugt mindestens 70 Gew.-% an Ethylen-2,6-naphthalat-Einheiten und bis zu 30 Gew.-% an Ethylen-terephthalat-Einheiten enthalten.
3. Folie gemäß Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Deckschicht eine Dicke von 0,1 bis 5 μm , bevorzugt von 0,2 bis 4,5 μm , besonders bevorzugt von 0,3 bis 4 μm , aufweist.
4. Folie gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Deckschicht pigmentiert ist.
5. Folie gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Folie eine zusätzliche Deckschicht auf der der O_2 -barrierefunktionalen Schicht abgewandten Seite der Basisschicht umfaßt.
6. Folie gemäß Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß die zusätzliche Deckschicht pigmentiert ist.

EP 0 878 298 A2

7. Folie gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß zwischen der Basis-
schicht und mindestens einer der Deckschichten noch eine Zwischenschicht befindet.
8. Folie gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß sie eine Gesamtdicke von
4 bis 100 µm, bevorzugt 5 bis 50 µm, besonders bevorzugt 6 bis 30 µm, aufweist, wobei die Basisschicht 40 bis 90
% der Gesamtfoliendicke ausmacht.
9. Folie gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß die O₂-barrierefunktionale
Schicht eine Metallschicht ist und diese metallische Folie eine optische Dichte im Bereich von 2,2 bis 2,8 aufweist.
10. Folie gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß die O₂-barrierefunktionale
Schicht aus Aluminium Silicium, SiO_x, AlO_x oder MgO_x besteht.
11. Folie gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß weniger als 0,05 cm³,
bevorzugt weniger als 0,03 cm³, besonders bevorzugt weniger als 0,01 cm³, an Luftsauerstoff pro Quadratmeter
und Tag bei einem Druck von 1 bar durch sie hindurchdiffundieren können.
12. Biaxial orientierte Polyesterfolie mit einer Basisschicht, die zu mindestens 80 Gew.-% aus einem thermoplastischen
Polyester besteht, einer Deckschicht und einer auf der Deckschicht befindlichen O₂-barrierefunktionalen
Schicht, wobei die Folie dadurch gekennzeichnet ist, daß die Deckschicht aus einem Polymer oder einem Gemisch
von Polymeren besteht, das mindestens 5 Gew.-% an Ethylen-2,6-naphthalat-Einheiten, bis zu 40 Gew.-% an Ethylen-
terephthalat-Einheiten und gegebenenfalls bis zu 60 Gew.-% an Einheiten aus anderen aliphatischen, cycloaliphatischen
oder aromatischen Diolen und/oder Dicarbonsäuren enthält, mit der Maßgabe, daß der T_{g2}-Wert der
Polyesterfolie über dem T_{g2}-Wert der Basisschicht, aber unter dem T_{g2}-Wert der Deckschicht liegt.
13. Verfahren zur Herstellung der Folie nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 12, umfassend die Schritte
- a) Herstellen einer Folie aus Basis- und Deckschicht(en) durch Coextrusion,
b) biaxiales Verstrecken der Folie,
c) Thermofixieren der verstreckten Folie und
d) Aufbringen der O₂-barrierefunktionalen Schicht auf die thermofixierte Folie.
14. Verfahren gemäß Anspruch 13, dadurch gekennzeichnet, daß die biaxiale Verstreckung sequentiell durchgeführt
wird.
15. Verfahren gemäß Anspruch 14, dadurch gekennzeichnet, daß die Längsstreckung bei 80 bis 130 °C und die Quer-
streckung bei 90 bis 150 °C durchgeführt wird.
16. Verfahren gemäß Anspruch 14 oder 15, dadurch gekennzeichnet, daß das Längsstreckverhältnis im Bereich von
2,5 : 1 bis 6 : 1, bevorzugt von 3 : 1 bis 5,5 : 1, und das Querstreckverhältnis im Bereich von 3,0 : 1 bis 5,0 : 1, bevor-
zugt von 3,5 : 1 bis 4,5 : 1, liegt.
17. Verfahren gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 13 bis 17, dadurch gekennzeichnet, daß die Folie bei der
Thermofixierung etwa 0,1 bis 10 s lang bei einer Temperatur von 150 bis 250 °C gehalten wird.
18. Verfahren gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 13 bis 17, dadurch gekennzeichnet, daß die thermofixierte
Folie vor dem Aufbringen der O₂-barrierefunktionalen Schicht in-line beschichtet wird.
19. Verfahren gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 13 bis 18, dadurch gekennzeichnet, daß die thermofixierte
Folie vor dem Aufbringen der O₂-barrierefunktionalen Schicht auf einer oder beiden Seiten corona- oder flammbe-
handelt wird.
20. Verwendung der Folie nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 8 zum Verpacken von Lebens- und Genuß-
mittel.
21. Verwendung der Folie nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 12 zur Herstellung von Isoliermaterialien.

(19)  **Europäisches Patentamt**
European Patent Office
Office européen des brevets



(11) **EP 0 878 298 A3**

(12) **EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG**

(88) Veröffentlichungstag A3:
11.07.2001 Patentblatt 2001/28

(51) Int Cl.7: **B32B 27/36, B65D 65/40**

(43) Veröffentlichungstag A2:
18.11.1998 Patentblatt 1998/47

(21) Anmeldenummer: **98108017.9**

(22) Anmeldetag: **02.05.1998**

(84) Benannte Vertragsstaaten:
AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LU
MC NL PT SE
 Benannte Erstreckungsstaaten:
AL LT LV MK RO SI

- **Bennett, Cynthia**
55232 Alzey (DE)
- **Hilkert, Gottfried**
55291 Saulheim (DE)
- **Roth, Werner**
65817 Eppstein (DE)

(30) Priorität: **15.05.1997 DE 19720505**

(71) Anmelder: **Hoechst Diafoil GmbH**
65203 Wiesbaden (DE)

(74) Vertreter: **Schweitzer, Klaus, Dr. et al**
Patentanwaltskanzlei Zounek,
Industriepark Kalle-Albert,
Rheingastrasse 190-196
65203 Wiesbaden (DE)

(72) Erfinder:
 • **Peiffer, Herbert**
55126 Mainz (DE)

(54) **Biaxial orientierte Polyesterfolie mit hoher Sauerstoffbarriere, Verfahren zu deren Herstellung und Verwendung**

(57) Offenbart ist eine biaxial orientierte Polyesterfolie mit einer Basisschicht, die zu mindestens 80 Gew.-% aus einem thermoplastischen Polyester besteht, einer Deckschicht und einer auf der Deckschicht befindlichen O₂-barrierefunktionalen Schicht, wobei die Folie dadurch gekennzeichnet ist, daß die Deckschicht aus einem Polymer oder einem Gemisch von Polymeren besteht, das mindestens 40 Gew.-% an Ethylen-2,6-naphthalat-Einheiten, bis zu 40 Gew.-% an Ethylen-terephthalat-Einheiten und gegebenenfalls bis zu 60 Gew.-%

% an Einheiten aus anderen aliphatischen, cycloaliphatischen oder aromatischen Diolen und/oder Dicarbonsäuren enthält, mit der Maßgabe, daß der T_{g2}-Wert der Polyesterfolie über dem T_{g2}-Wert der Basisschicht, aber unter dem T_{g2}-Wert der Deckschicht liegt. Die Folie ist besonders wenig durchlässig für Luftsaauerstoff und zeigt einen hohen Glanz. Besonders geeignet ist sie zum Verpacken von licht- und luftempfindlichen Nahrungs- und Genußmitteln, sowie zur Herstellung von Isoliermaterialien.

EP 0 878 298 A3

EP 0 878 298 A3

Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung

EP 98 10 8017

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl.5)
P,A	EP 0 785 067 A (MITSUBISHI CHEM CORP) 23. Juli 1997 (1997-07-23) * Seite 1, Zeile 3 - Zeile 52; Ansprüche; Tabellen 1,2 *	1-21	B32B27/36 B65D65/40
A	WO 95 16554 A (CONTINENTAL PET TECHNOLOGIES) 22. Juni 1995 (1995-06-22) * Seite 1, Absatz 1 * * Seite 4, Absatz 3 - Seite 6, Absatz 1; Anspruch 36 *	1-20	
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 1997, no. 09. 30. September 1997 (1997-09-30) & JP 09 118323 A (YAMATO ESURON KK), 6. Mai 1997 (1997-05-06) * Zusammenfassung *	1-13,20	
A	DATABASE WPI Section Ch, Week 199436 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class A23, AN 1994-290506 XP002167066 & JP 06 218869 A (DAINIPPON PRINTING CO LTD), 9. August 1994 (1994-08-09) * Zusammenfassung *	1,10	RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int.Cl.6) B32B
A	DATABASE WPI Section Ch, Week 199409 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class A35, AN 1994-071465 XP002167067 & JP 06 023902 A (TOYOBO KK), 1. Februar 1994 (1994-02-01) * Zusammenfassung *	10	
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort DEN HAAG		Abchlußdatum der Recherche 14. Mai 2001	Prüfer Ibarrola Torres, O
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hinweisgrund O : nichtschriftliche Offenbarung P : Zwischenliteratur		T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentedokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung eingeführtes Dokument L : aus anderen Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument	

EPO FORM 1623 (3.12.92) (P4/C03)

EP 0 878 298 A3

**ANHANG ZUM EUROPÄISCHEN RECHERCHENBERICHT
ÜBER DIE EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG NR.**

EP 98 10 8017

In diesem Anhang sind die Mitglieder der Patentfamilien der im obengenannten europäischen Recherchenbericht angeführten Patentdokumente angegeben.
Die Angaben über die Familienmitglieder entsprechen dem Stand der Datei des Europäischen Patentamts am
Diese Angaben dienen nur zur Unterrichtung und erfolgen ohne Gewähr.

14-05-2001

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 0785067 A	23-07-1997	JP 9254346 A	30-09-1997
		US 5972445 A	26-10-1999
WO 9516554 A	22-06-1995	US 5628957 A	13-05-1997
		AT 184834 T	15-10-1999
		AU 690193 B	23-04-1998
		AU 1435395 A	03-07-1995
		CN 1167461 A	10-12-1997
		DE 69420861 D	28-10-1999
		DE 69420861 T	10-02-2000
		EP 0734316 A	02-10-1996
		NZ 278214 A	26-01-1998
		SG 47925 A	17-04-1998
		US 5976653 A	02-11-1999
JP 09118323 A	06-05-1997	JP 2889520 B	10-05-1999
JP 6218869 A	09-08-1994	KEINE	
JP 6023902 A	01-02-1994	KEINE	

EPO FORM P-801

Für nähere Einzelheiten zu diesem Anhang : siehe Amtsblatt des Europäischen Patentamts, Nr.12/82